

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : A61K 7/42, 7/00, 7/48, 7/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/20065 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. September 1994 (15.09.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00562 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Februar 1994 (25.02.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 06 591.0 3. März 1993 (03.03.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAUERMAN, Gerhard [DE/DE]; Hambrook 14, D-24649 Wiemersdorf (DE). STÄB, Franz [DE/DE]; Bäckerstrasse 3, D-21379 Echem (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastr. 48, D-20245 Hamburg (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: USE OF TRANS-UROCANIC ACID AS AN ANTIOXIDANT AND FOR THE PROPHYLAXIS AND TREATMENT OF AGEING OF THE SKIN (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON TRANS-UROCANINSÄURE ALS ANTIOXIDANS SOWIE ZUR PROPHYLAXE UND BEHANDLUNG DER HAUTALTERUNG (57) Abstract Proposed is the use of an effective quantity of trans-urocanic acid as an antioxidant, optionally in a suitable galenical carrier, for cosmetic and/or dermatological purposes, as well as the use of an effective concentration of trans-urocanic acid as an antioxidant in cosmetic and dermatological formulations. (57) Zusammenfassung Verwendung einer wirksamen Menge an trans-Urocaninsäure als Antioxidans, gegebenenfalls in einem geeigneten galenischen Träger, für kosmetische und/oder dermatologische Zwecke, die Verwendung eines wirksamen Gehaltes von trans-Urocaninsäure als Antioxidans in kosmetischen und dermatologischen Formulierungen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Verwendung von trans-Urocaninsäure als Antioxidans
sowie zur Prophylaxe und Behandlung der Hautalterung

Die vorliegende Erfindung betrifft Antioxidantien, bevorzugt solche, welche in hautpflegenden kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen eingesetzt werden. Insbesondere betrifft die Erfindung auch kosmetische und dermatologische Zubereitungen, solche Antioxidantien enthaltend. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung kosmetische und dermatologische Zubereitungen zur Prophylaxe und Behandlung der Hautalterung, insbesondere der durch oxidative Prozesse hervorgerufenen Hautalterung.

Antioxidantien sind Substanzen, welche Oxidationsprozesse verhindern bzw. welche die Autoxidation ungesättigte Verbindungen enthaltender Fette verhindern. Antioxidantien, welche auch auf dem Gebiete der Kosmetik und Pharmazie Verwendung finden sind beispielsweise α -Tocopherol, Sesamol, Gallensäurederivate, Butylhydroxyanisol und Butylhydroxytoluol.

Hauptsächlich werden Antioxidantien als Schutzsubstanzen gegen den Verderb der sie enthaltenden Zubereitungen verwendet. Dennoch ist bekannt, daß auch in der menschlichen und tierischen Haut unerwünschte Oxidationsprozesse auftreten können. Solche Prozesse spielen eine wesentliche Rolle bei der Hautalterung.

-2-

Im Aufsatz "Skin Diseases Associated with Oxidative Injury" in "Oxidative Stress in Dermatology", S. 323 und folgende (Marcel Decker Inc., New York, Basel, Hong Kong, Herausgeber: Jürgen Fuchs, Frankfurt, und Lester Packer, Berkeley/Californien), werden oxidative Schäden der Haut und ihre näheren Ursachen aufgeführt.

UV-Strahlung beispielsweise kann zu photooxidativen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen:

Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um radikalische Verbindungen, z.B. Hydroxyradikale, Hydroperoxyradikale sowie Superoxidionen. Auch undefinierte radikalische Photoprodukte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Aber auch Singulett-Sauerstoff, ein nichtradikalischer angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls, kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele Andere. Singulett-Sauerstoff beispielsweise zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplett-Sauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Triplettzustände des Sauerstoffmoleküls.

Auch aus dem Grunde, solchen Reaktionen vorzubeugen, können kosmetischen bzw. dermatologischen Formulierungen zusätzlich Antioxidantien und/oder Radikalfänger einverleibt werden.

Neben der UV-Strahlung induzieren auch andere Umweltnoxen wie z.B. Ozon, Zigarettenrauch, oxidierende Chemikalien, Metallionen (Eisen, Nickel, Kupfer usw.) Schwefel- und Stickoxide oxidativen Streß in der Haut und leisten so vorzeitiger Hautalterung Vorschub.

-3-

Auch Hitzeeinwirkung kann zu einem beachtlichen Anstieg des Lipidperoxidspiegels der beeinträchtigten Haut führen.

Selbst normale Stoffwechselvorgänge können oxidativen Streß induzieren.

Im Aufsatz "Relationship between Antioxidants, Prooxidants, and the Aging Process" von R.S.Sohal und W.C.Orr in "Annals of the New York Academy of Sciences", Volume 663 ("Aging and Cellular Defense Mechanisms"), (1992) S. 74 und folgende (Herausgeber: C.Franceschi, G.Crepaldi, V.J.Cristofalo, J.Vijg), wird eine Korrelation zwischen Alterung und der Steigerung oxidativer Prozesse im Metabolismus angenommen.

Die Folge können sein: Abnahme der Aktivität und Effizienz hauteigener enzymatischer und nichtenzymatischer Antioxidans-, Reparatur- und Schutzmechanismen. Es ist daher gerade für die alternde Haut wichtig, sie vor natürlichem und umweltbedingt zunehmendem oxidativem Streß zu schützen und den Erhalt ihrer natürlichen Schutzsysteme zu unterstützen.

Zwar sind einige Antioxidantien und Radikalfänger bekannt, welche auch in der Haut wirksam sind. So ist bereits in den US-Patentschriften 4,144,325 und 4,248,861 sowie aus zahlreichen anderen Dokumenten vorgeschlagen worden, Vitamin E, eine Substanz mit bekannter antioxidativer Wirkung in Lichtschutzformulierungen einzusetzen, dennoch bleibt auch hier die erzielte Wirkung weit hinter der erhofften zurück.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Wirkstoffe und Produkte zur Verfügung zu stellen, welche in vivo als Antioxidantien wirken und/oder der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung entgegenzuwirken.

-4-

Es war überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, daß die

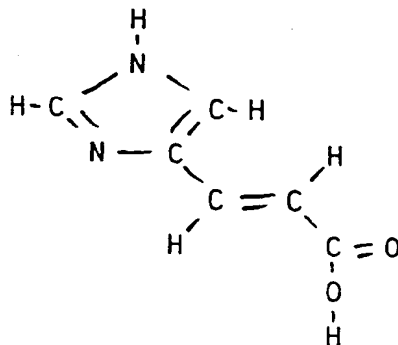
Verwendung von trans-Urocaninsäure zur Behandlung oder Prophylaxe der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung, insbesondere die Verwendung von trans-Urocaninsäure in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen zur Behandlung oder Prophylaxe der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung,

den Nachteilen des Standes der Technik abhilft.

Zwar ist bekannt, trans-Urocaninsäure (auch trans-Urocansäure, E-Urocaninsäure, E-Urocansäure, trans-(4-Imidazolyl)acrylsäure oder E-4-Imidazolylacrylsäure genannt) als Lichtschutzmittel einzusetzen.

Beispiele finden sich in JP-Kokai-Sho-54/027562, JP-Kokai-Sho-63/051318 und JP-Kokai-Sho-56/063965, bzw. in den dazugehörigen Auslegeschriften.

Die trans-Urocaninsäure hat die Summenformel $C_6H_6N_2O_2$ und die Molekularmasse 138,12 und kommt in der menschlichen Haut und auch im Schweiß vor. Sie hat folgende Strukturformel:



-5-

Es war für den Fachmann nicht vorauszusehen gewesen, daß trans-Urocaninsäure bzw. kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, diese enthaltend

- besser als Antioxidans wirken
- besser als Radikalfänger wirken
- besser die Bindung von schädlichen Photoprodukten an Lipide, DNS und Proteine verhindern
- besser gegen die Hautalterung wirken
- besser die Haut gegen Photoreaktionen schützen

würde als die Zubereitungen des Standes der Technik.

Ferner war nicht vorherzusehen gewesen, daß die trans-Urocaninsäure

- sogar in waschaktiven Zubereitungen wie Shampoos und Duschzubereitungen usw. verfügbar und wirksam sein
- die Hautfeuchtigkeit steigern und
- das Auswaschen der hauteigenen Urocaninsäure kompensieren

würde.

Ferner war überraschend, daß trans-Urocaninsäure überhaupt als Antioxidans bei in der menschlichen Haut relevanten chemischen, photochemischen und thermochemischen Oxidationsprozessen wirksam sein würde. Die antioxidative physiologische Wirkung der trans-Urocaninsäure, sowie ihre Eigenschaft als Radikalfänger waren bisher nicht bekannt.

Allerdings war die antioxidative Wirkung der trans-Urocaninsäure an sich auch bisher nicht bekannt. Erfindungsgemäß ist daher auch die Verwendung der trans-Urocaninsäure als Antioxidans.

-6-

Zwar wird in Chem.Abstr. 82: 116 079e (1975) die Stabilisierung von Ascorbinsäure durch Urocanate beschrieben, ein Hinweis auf antioxidative und gegen Hautalterung wirksame Verwendung wird a.a.O. nicht nahegelegt.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Formulierungen können wie üblich zusammengesetzt sein und zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen. Sie enthalten bevorzugt 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere aber 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, an trans-Urocaninsäure.

Allerdings wird auf die entsprechenden Verordnungen der einzelnen Staaten hingewiesen, welche im Einzelfalle Höchstwerte für Wirkstoffkonzentrationen festsetzen. In Deutschland ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt die Höchstkonzentration an Urocaninsäure (cis- und trans-Isomer zusammengekommen) auf 2,0 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, beschränkt.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Vorteilhaft sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese zusätzlich mindestens einen UVA-Filter und/oder mindestens einen weiteren UVB-Filter und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

Ganz besonders bevorzugt sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, welche in Form sogenannter "Anti-Ageing-Produkte" vorliegen, also solcher Produkte die

-7-

bei der Pflege der reiferen Haut sowie der Prophylaxe und Behandlung der Hautalterung Anwendung finden.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können in verschiedenen Formen vorliegen. So können sie z.B. eine Lösung, eine Emulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), oder eine multiple Emulsionen, beispielsweise vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W), ein Gel, einen festen Stift oder auch ein Aerosol darstellen.

Es ist auch möglich und vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, trans-Urocaninsäure in wäßrige Systeme bzw. Tensidzubereitungen zur Reinigung der Haut und der Haare einzufügen.

Als vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung wird daher auch die Verwendung von trans-Urocaninsäure zum Schutze der Haare vor oxidativer Beanspruchung angesehen, insbesondere diese Verwendung von trans-Urocaninsäure in Shampoos und Waschformulierungen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

-8-

Insbesondere kann die trans-Urocaninsäure erfindungsgemäß vorteilhaft mit anderen Antioxidantien kombiniert werden, beispielsweise mit Tocopherolen und deren Derivaten, insbesondere α -Tocopherol bzw. α -Tocopherylestern, insbesondere α -Tocopherylacetat, ferner Sesamol, Gallensäurederivaten wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Laurylgallat, dem Konyferylbenzoat des Benzoeharzes, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Butylhydroxyanisol, Butylhydroxytoluol, Ascorbinsäure, Citronensäure, Phosphorsäure, Lecithin, Trihydroxybutyrophenon, Ascorbylpalmitat, Di-laurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Monoisopropylcitrat, Thiodipropionsäure und EDTA sowie EDTA-Derivaten.

Sofern die kosmetische oder dermatologische Zubereitung eine Lösung oder Lotion darstellt, können als Lösungsmittel verwendet werden:

- Wasser oder wäßrige Lösungen
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonoethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether,

-9-

Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte.

Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel verwendet. Bei alkoholischen Lösungsmitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

Emulsionen gemäß der Erfindung z.B. in Form einer Sonnenschutzcreme oder einer Sonnenschutzmilch sind bevorzugt und enthalten z.B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

Gele gemäß der Erfindung enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser bzw. ein vorstehend genanntes Öl in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

Feste Stifte gemäß der Erfindung enthalten z.B. natürliche und/oder synthetische Wachse, Fettalkohole und/oder Fettsäureester. Bevorzugt werden Lippenpflegestifte.

Als Treibmittel für erfindungsgemäße, aus Aerosolbehältern versprühbare kosmetische Desodorantien sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

Natürlich weiß der Fachmann, daß es an sich nichttoxische Treibgase gibt, die grundsätzlich für die vorliegende

-10-

Erfindung geeignet wären, auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Umwelt oder sonstiger Begleitumstände verzichtet werden sollte, insbesondere Fluorkohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW).

Die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen zum Schutze der Haut enthalten trans-Urocaninsäure z.B. in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere aber 1 Gew.-% bis 6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Bevorzugt können sie außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel dienen.

Die UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise
3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoessäure-Derivate, vorzugsweise
4-(Dimethylamino)-benzoessäure(2-ethylhexyl)ester,
4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise
4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester,
4-Methoxyzimtsäureisopentylester;

- 11 -

- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise
Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester,
Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester,
Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon,
2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon,
2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise
4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.

Als wasserlösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit trans-Urocaninsäure verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

-12-

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination der trans-Urocaninsäure mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der trans-Urocaninsäure mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

Es kann auch von Vorteil sein, trans-Urocaninsäure mit UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Kombinationen bzw. Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination der trans-Urocaninsäure mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der trans-Urocaninsäure mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination der trans-Urocaninsäure mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der trans-Urocaninsäure mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

Kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an trans-Urocaninsäure können auch

-13-

anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid. Auch diese Kombinationen von UVA-Filter und Pigment bzw. Zubereitungen, die diese Kombination enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

Bei kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zum Schutze der Haare vor UV-Strahlen gemäß der Erfindung handelt es sich beispielsweise um Shampooierungsmittel, Zubereitungen, die beim Spülen der Haare vor oder nach der Shampooierung, vor oder nach der Dauerwellbehandlung, vor oder nach der Färbung oder Entfärbung der Haare angewendet werden, um Zubereitungen zum Fönen oder Einlegen der Haare, Zubereitungen zum Färben oder Entfärben, um eine Frisier- und Behandlungslotion, einen Haarlack oder um Dauerwellmittel. Die kosmetischen und dermatologischen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pigmente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektrolyte, Substanzen gegen das Fetten der Haare.

Kosmetische Zubereitungen, die ein Hautreinigungsmittel oder Shampooierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere

- 14 -

oberflächenaktive Substanz, oder auch Gemische aus solchen Substanzen, trans-Urocaninsäure im wäßrigen Medium und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz bzw. die Gemische aus diesen Substanzen können in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 50 Gew.-% in dem Shampooonierungsmittel vorliegen.

Liegen die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen in Form einer Lotion vor, die ausgespült und z.B. vor oder nach der Entfärbung, vor oder nach der Shampooonierung, zwischen zwei Shampooonierungsschritten, vor oder nach der Dauerwellbehandlung angewendet wird, so handelt es sich dabei z.B. um wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösungen, die gegebenenfalls oberflächenaktive Substanzen enthalten, bevorzugt nicht-ionische oder kationische oberflächenaktive Substanzen, deren Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, liegen kann. Diese kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen können auch Aerosole mit den üblicherweise dafür verwendeten Hilfsmitteln darstellen.

Eine kosmetische Zubereitung in Form einer Lotion, die nicht ausgespült wird, insbesondere eine Lotion zum Einlegen der Haare, eine Lotion, die beim Fönen der Haare verwendet wird, eine Frisier- und Behandlungslotion, stellt im allgemeinen eine wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung dar und enthält mindestens ein kationisches, anionisches, nicht-ionisches oder amphoter Polymer oder auch Gemische derselben, sowie trans-Urocaninsäure in wirksamer Konzentration. Die Menge der verwendeten Polymeren liegt z.B. zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 3 Gew.-%.

Kosmetische Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare, die trans-Urocaninsäure enthalten, können als Emul-

-15-

sionen vorliegen, die vom nicht-ionischen oder anionischen Typ sind. Nicht-ionische Emulsionen enthalten neben Wasser Öle oder Fettalkohole, die beispielsweise auch polyethoxyliert oder polypropoxyliert sein können, oder auch Gemische aus den beiden organischen Komponenten. Diese Emulsionen enthalten gegebenenfalls kationische oberflächenaktive Substanzen.

Erfindungsgemäß können kosmetische Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare als Gele vorliegen, die neben einem wirksamen Gehalt an trans-Urocaninsäure und dafür üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, noch organische Verdickungsmittel, z.B. Gummiarabikum, Xanthangummi, Natriumalginat, Cellulose-Derivate, vorzugsweise Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder anorganische Verdickungsmittel, z.B. Aluminiumsilikate wie beispielsweise Bentonite, oder ein Gemisch aus Polyethylenglykol und Polyethylenglycolstearat oder -distearat, enthalten. Das Verdickungsmittel ist in dem Gel z.B. in einer Menge zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, enthalten.

Vorzugsweise beträgt die Menge der trans-Urocaninsäure in einem für die Haare bestimmten Mittel 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch ein kosmetisches Verfahren zum Schutze der Haut und der Haare vor oxidativen bzw. photooxidativen Prozessen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein kosmetisches Mittel, welches eine wirksame Konzentration an trans-Urocaninsäure enthält, in ausreichender Menge auf die Haut oder Haare aufbringt.

- 16 -

Ebenso umfaßt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Schutz farbloser oder gefärbter kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen gegen Oxidation oder Photooxidation, wobei diese Zubereitungen z.B. Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare darstellen, insbesondere Haarfärbemittel, Haarlacke, Shampoonierungsmittel, Farbsampoonierungsmittel, ferner Schminkprodukte wie z.B. Nagellacke, Lippenstifte, Teintgrundlagen, Wasch- und Duschzubereitungen, Cremes zur Behandlung oder Pflege der Haut oder um sämtliche anderen kosmetischen Mittel handelt, deren Bestandteile Stabilitätsprobleme aufgrund von Oxidation bzw. Photooxidation bei der Lagerung mit sich bringen können, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetischen Mittel einen wirksamen Gehalt an trans-Urocaninsäure aufweisen.

Vorzugsweise beträgt die Menge an trans-Urocaninsäure in diesen Zubereitungen 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in an sich bekannter Weise trans-Urocaninsäure in kosmetische und dermatologische Formulierungen einarbeitet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. UCS bedeutet dabei stets trans-Urocaninsäure.

- 17 -

Beispiel 1

Wäßrige Zubereitung (Gesichtswasser)

	Gew.-%
PEG-40-hydrogenated Castor Oil	0,811
Dipropylenglycol	2,534
PEG-8	1,521
Na ₃ EDTA	0,253
Polymer JR 125	0,025
UCS	0,750
Wasser VES	ad 100,000

Beispiel 2

Wäßrige Zusammensetzung

	Gew.-%
Polyfettsäureester (Cetiol HE)	16,000
PPG-3-Myristylether (Witconol APM)	1,000
Propylenglycol	3,000
Glycerin	40,000
UCS	0,500
Wasser VES	ad 100,000

Beispiel 3

Hydrogel (Polyacrylatgel)

	Gew.-%
Acrylsäurepolymerisat (Carbopol 934)	1,000
Tris(hydroxymethylamino)methan (Tris)	1,000
Glycerin	2,000
Propylenglycol	2,000
UCS	0,050

-18-

Wasser VES

ad 100,000

Beispiel 4

Hochwasserhaltige Zubereitung (sehr weich)

	Gew.-%
Ceteareth (Cremophor A 25)	0,100
Cetearyl Alcohol (Lanette 0)	0,400
Vaseline, DAB 9	12,500
Mineralöl, DAB 9	11,000
Ceteareth-6-stearylalkohol (Cremophor A6)	6,000
UCS	0,020
Wasser VES	ad 100,000

Beispiel 5

Hochwasserhaltige Zubereitung (weich)

	Gew.-%
Ceteareth-25 (Cremophor A25)	1,500
Cetearyl Alcohol (Lanette 0)	8,500
UCS	0,250
Wasser VES	ad 100,000

Beispiel 6

Hochwasserhaltige Zubereitung (weich)

	Gew.-%
Ceteareth-25 (Cremophor A25)	2,000
Cetearylalcohol (Lanette 0)	8,000
Vaseline, DAB 9	10,000
Mineralöl, DAB 9	10,000
UCS	0,100

- 19 -

Wasser VES

ad 100,000

Beispiel 7

Hochwasserhaltige Zubereitung (mittelfest)

	Gew.-%
Ceteareth-25	3,000
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	17,000
UCS	0,175
Wasser VES	ad 100,000

Beispiel 8

Dünnflüssige Lotion

	Gew.-%
Ceteareth-25 (Cremophor A25)	1,000
Ceteareth-6-stearylalcohol (Cremophor A6)	1,000
Glycerin-mono-distearat (Tegin normal)	2,000
Cetylalcohol	1,000
Isopropylmyristat	1,450
Glycerin	1,000
Polyvinylpyrrolidon	0,500
UCS	0,125
Wasser VES	ad 100,000

Beispiel 9

Dickflüssige Lotion

	Gew.-%
Ceteareth 25 (Cremophor A25)	2,000
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	3,000
Mineralöl, DAB 9	5,000

-20-

Propylenglycol	3,000
Polyvinylpyrrolidon	0,500
UCS	0,300
Wasser VES	ad 100,000

Beispiel 10

W/O-Crème

	Gew.-%
Glycerinsorbitanfettsäureester (Arlacel 481)	6,000
Mikrokristallines Wachs (Lunacera M)	1,000
Neutralöl	3,000
Paraffinöl	19,000
Magnesiumstearat	1,000
Propylenglycol	3,700
Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)	0,700
UCS	1,000
Wasser VES	ad 100,000

Beispiel 11

W/O-Emulsion

	Gew.-%
Polyoxyethylen-Glycerin-Sorbitan- -Fettsäureester (Arlacel 988)	3,600
Polyoxyethylen-Fettsäureester (Arlacel 989)	1,400
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	2,000
Mineralöl, DAB 9	25,000
Paraben-Mischung	nach Belieben
Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)	0,700
UCS	1,250

-21-

Wasser VES

ad 100,000

Beispiel 12

W/O-Lotion

Gew.-%

Glycerinsorbitanfettsäureester
(Arlacel 481)

1,300

Polyoxyethylen-Fettsäureester
(Arlacel 989)

3,700

Neutralöl (Miglyol)

6,000

Paraffinöl, DAB 9

14,000

Propylenglycol

3,800

Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

0,700

UCS

0,060

Wasser VES

ad 100,000

Beispiel 13

O/W-Emulsion

Gew.-%

PEG-100-Stearate (Arlacel 165)

5,000

Cetearyl Alcohol (Lanette O)

3,000

Mineralöl, DAB 9

25,000

Paraben-Mischung

nach Belieben

UCS

0,325

Wasser VES

ad 100,000

Beispiel 14

O/W-Emulsion

Gew.-%

-22-

Polysorbate-60 (Tween 60)	3,000
Sorbitan Stearate (Arlacel 60)	2,000
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	3,000
Mineralöl, DAB 9	25,000
Paraben-Mischung	nach Belieben
UCS	0,035
Wasser VES	ad 100,000

Beispiel 15

Kationenaktive Emulsion

	Gew.-%
Distearyldimethylammoniumchlorid (Genamin DS AC)	5,000
Vaseline, DAB 9	5,000
Isopropylpalmitat	2,000
Cetylalcohol	1,000
Siliconöl	0,100
Propylparaben	0,100
Methylparaben	0,100
Glycerin	4,000
UCS	0,090
Wasser VES	ad 100,000

Beispiel 16

Ionische Emulsion

	Gew.-%
Natrium Cetearylsulfat (Emulgade F)	6,000
Mineralöl, DAB 9	25,000
Paraben-Mischung	nach Belieben
UCS	0,450
Wasser VES	ad 100,000

-23-

Beispiel 17

Ionische O/W-Emulsion

	Gew.-%
Stearinsäure	5,000
Cetearyl Alcohol (Lanette O)	3,000
Mineralöl, DAB 9	25,000
Paraben-Mischung	nach Belieben
Triethanolamin	1,000
UCS	0,080
Wasser VES	ad 100,000

Beispiel 18

Sonnenöl

UCS	30,0 g
3-(4'-Methylbenzyliden)campher, ("Eusolex 6300", Merck)	60,0 g
Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 Mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	608,0 g
C ₁₂ -C ₁₅ -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	152,0 g
Glycerinmonococoat, polyoxyethyliert mit 7 mol Ethylenoxid ("Cetiol HE", Henkel KGaA)	100,0 g
Ethanol	65,0 g
2-Octadodecanol	20,0 g
Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Die Bestandteile des Sonnenöls werden miteinander vermischt und dabei gegebenenfalls auf 40 bis 50°C zur Homogenisierung erwärmt.

-24-

Beispiel 19**Sonnengel**

UCS	18,0 g
2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl- -1'-oxy)-1,3,5-triazin ("Uvinul" T-150, BASF)	25,0 g
Isopropylmyristat	189,0 g
C ₁₂ -C ₁₅ -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	76,0 g
Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 Mol	
Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	304,0 g
Capryl-/Caprinsäuretriglycerid ("Miglyol- Neutralöl", Dynamit-Nobel)	195,0 g
"Bentone-38", Kronos-Titan	150,0 g
Propylencarbonat	20,0 g
Ethanol	23,0 g
Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Mit den genannten Bestandteilen wird in üblicher Weise ein Sonnengel hergestellt.

Beispiel 20**Hydrogel**

UCS	15,0 g
2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, ("Eusolex 232", Merck)	27,0 g
Allantoin	2,0 g
Sorbit fl. ("Karion F", Merck)	22,0 g
"Carbopol 934", B.F. Goodrich	15,0 g
Tris (hydroxymethyl)aminomethan	27,0 g

-25-

Propylenglykol	10,0 g
Ethanol	300,0 g
Wasser	582,0 g
Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Mit den genannten Bestandteilen wird in üblicher Weise ein Hydrogel hergestellt.

Beispiel 21

Öl-in-Wasser-Emulsion (Sonnencreme)

UCS	20,0 g
2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure ("Eusolex 232", Merck)	32,0 g
Stearylalkohol, der mit 2 Mol Ethylenoxid oxyethyliert ist ("Brij 72", ICI)	30,0 g
Stearylalkohol, der mit 21 Mol Ethylenoxid oxyethyliert ist ("Brij 721", ICI)	20,0 g
Cetylstearylalkohol	25,0 g
Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 Mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	64,0 g
C ₁₂ -C ₁₅ -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	16,0 g
Propylenglykol	35,0 g
Tris(hydroxymethyl)aminomethan	14,0 g
Wasser	744,0 g
Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Die Fettkörper werden auf 80 bis 85°C erwärmt. Die wasserlöslichen Bestandteile, darunter die trans-Urocaninsäure, werden bei der gleichen Temperatur in Wasser gelöst, beide

-26-

Phasen unter kräftigem Rühren miteinander vermischt, und unter mäßigerem Rühren läßt man abkühlen.

Beispiel 22

Öl-in-Wasser-Emulsion (Sonnencreme)

UCS	33,0 g
2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)- 1,3,5-triazin ("Uvinul T-150", BASF)	18,0 g
C ₁₂ -C ₁₅ -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	47,0 g
Cetylstearylalkohol	30,0 g
Gemisch aus Stearinsäuremono- und diester des Glycerins, sowie Stearinsäureester von Polyethy- lenoxid ("Arlacel 165", ICI)	50,0 g
Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 Mol	
Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	185,0 g
Wasser	637,0 g
Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Die Emulsion wird entsprechend vorstehendem Beispiel zubereitet.

-27-

Beispiel 23

Wasser-in-Öl-Emulsion (Sonnenschutzmilch)

UCS	20,0 g
1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)- propan-1,3-dion ("Parsol 1789", Givaudan)	15,0 g
4-Methoxyzimtsäure-2'-ethylhexylester, ("Parsol MCX", Givaudan)	35,0 g
Ester gesättigter Fettsäuren mit Polyethylen- oxid ("Arlacel 989", ICI)	37,0 g
Ester ungesättigter Fettsäuren mit Glycerin und Sorbitan ("Arlacel 481", ICI)	13,0 g
Myristylalkohol, polyoxypropoxyliert mit 3 Mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	160,0 g
C ₁₂ -C ₁₅ -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	40,0 g
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	7,0 g
Wasser	673,0 g
Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Die Emulsion wird in der entsprechenden Weise hergestellt wie unter Beispiel 21 beschrieben.

-28-

Beispiel 24

Wasser-in-Öl-Emulsion (Sonnenschutzmilch)

UCS	15,0 g
4-Methoxyzimtsäure-2'-ethylhexylester, ("Parsol MCX", Givaudan)	15,0 g
3-(4'-Methylbenzyliden)campher ("Eusolex 6300", Merck)	3,0 g
Ester ungesättigter Fettsäuren mit Glycerin und ("Arlacel 481", ICI)	60,0 g
Mikrowachs ("Lunacera 11", Fuller)	10,0 g
Capryl-/Caprinsäuretriglycerid ("Miglyol- Neutralöl", Dynamit-Nobel)	20,0 g
Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 Mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	145,0 g
C ₁₂ -C ₁₅ -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	37,0 g
Magnesiumstearat	10,0 g
Propylenglykol	37,0 g
Magnesium-Heptahydrat	7,0 g
Wasser	641,0 g
Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Die Emulsion wird in der entsprechenden Weise hergestellt wie unter Beispiel 21 beschrieben.

-29-

Beispiel 25

Wasser-in-Öl-Emulsion (Sonnenschutzmilch)

UCS	33,0 g
4-Methoxyzimtsäure-2'-ethylhexylester ("Parsol MCX", Givaudan)	15,0 g
3-(4'-Methylbenzyliden)campher ("Eusolex 6300", Merck)	3,0 g
Ester ungesättigter Fettsäuren mit Glycerin und Sorbitan ("Arlacel 481", ICI)	60,0 g
Mikrowachs ("Lunacera 11", Fuller)	10,0 g
Capryl-/Caprinsäuretriglycerid ("Miglyol- Neutralöl", Dynamit-Nobel)	20,0 g
Myristylalkohol, polyoxypropyliert mit 3 mol Propylenoxid ("Witconol APM", Witco)	119,0 g
C ₁₂ -C ₁₅ -Alkoholbenzoat ("Finsolv TN", Witco)	30,0 g
Magnesiumstearat	10,0 g
Propylenglykol	37,0 g
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	7,0 g
Wasser	656,0 g
Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Die Emulsion wird in der gleichen Weise hergestellt wie unter Beispiel 21 beschrieben.

- 30 -

Beispiel 26

Kationische Emulsion zur Spülung der Haare

UCS	2,0 g
Dimethyldistearylammoniumchlorid ("Arosorf TA 100", Rewo)	50,0 g
Vaseline	50,0 g
Isopropylpalmitat	20,0 g
Cetylalkohol	10,0 g
Wasser	864,0 g
Glycerin	4,0 g
Parfüm, Korrigentien, Additive, Antioxidantien, Stabilisatoren	nach Belieben

Mit den angegebenen Bestandteilen wird in üblicher Weise eine Haarspülung hergestellt.

Zur Herstellung der kosmetischen Mittel wird die trans-Urocaninsäure in der wäßrigen Phase und der öllösliche UV-Filter in der Fettphase gelöst. In den vorstehenden Beispielen 22, 23, 25, 29 und 30 wird der erfindungsgemäße öllösliche UV-Filter in der Fettphase gelöst und in den Beispielen 24, 26, 27, 28 und 31 die trans-Urocaninsäure in der Wasserphase.

Patentansprüche

1. Verwendung von trans-Urocaninsäure zur Behandlung oder Prophylaxe der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung, insbesondere die Verwendung von trans-Urocaninsäure in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen zur Behandlung oder Prophylaxe der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung.
2. Verwendung von trans-Urocaninsäure zum Schutze der Haare vor oxidativer Beanspruchung, insbesondere diese Verwendung von trans-Urocaninsäure in Shampoos und Waschformulierungen.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Zubereitungen 0,01 bis 10 Gew.-% an trans-Urocaninsäure, vorzugsweise 0,1 - 6,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthalten sind.
4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitungen zusätzlich mindestens ein weiteres Antioxidans enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 94/00562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 A61K7/42 A61K7/00 A61K7/48 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	DE, A, 42 30 076 (BERIERSDORF AG) 10 March 1994 see the whole document ---	1-4
A	PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY vol. 55, no. 2, 1992, GREAT BRITAIN pages 165 - 171 E. W. PALASZYNSKI 'Cis-Urocanic acid down-regulates the induction of adenosine 3',5'-cyclic monophosphate by either trans-urocanic acid or histamine in human dermal fibroblasts in vitro' see abstract see page 170 --- -/--	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 1994

Date of mailing of the international search report

02.08.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Sierra Gonzalez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/EP 94/00562

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 181 804 (S. B. MECCA) 1 January 1980 see column 1, line 12 - line 15 see column 1, line 61 - line 64; examples 1,2 ---	1-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 159 (C-495)(3006) 14 May 1988 & JP,A,62 270 513 (SANYO CHEM IND LTD) 24 November 1987 see abstract -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interr. Int'l Application No

PCT/EP 94/00562

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4230076	10-03-94	EP-A- 0586961	16-03-94
US-A-4181804	01-01-80	AU-A- 5142679	17-07-80
		CA-A- 1113939	08-12-81
		DE-A, C 2925818	24-07-80
		FR-A, B 2446286	08-08-80
		GB-A, B 2042518	24-09-80
		JP-C- 1202749	25-04-84
		JP-A- 55094372	17-07-80
		JP-B- 58031345	05-07-83
		NL-A- 7905772	14-07-80

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 94/00562

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5 A61K7/42 A61K7/00 A61K7/48 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	DE, A, 42 30 076 (BERIERSDORF AG) 10. März 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY Bd. 55, Nr. 2, 1992, GREAT BRITAIN Seiten 165 - 171 E. W. PALASZYNSKI 'Cis-Urocanic acid down-regulates the induction of adenosine 3',5'-cyclic monophosphate by either trans-urocanic acid or histamine in human dermal fibroblasts in vitro' siehe Zusammenfassung siehe Seite 170 --- -/--	1-4

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22. 07. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sierra Gonzalez, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 94/00562

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 181 804 (S. B. MECCA) 1. Januar 1980 siehe Spalte 1, Zeile 12 - Zeile 15 siehe Spalte 1, Zeile 61 - Zeile 64; Beispiele 1,2 ---	1-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 159 (C-495)(3006) 14. Mai 1988 & JP,A,62 270 513 (SANYO CHEM IND LTD) 24. November 1987 siehe Zusammenfassung -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00562

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4230076	10-03-94	EP-A- 0586961	16-03-94
US-A-4181804	01-01-80	AU-A- 5142679	17-07-80
		CA-A- 1113939	08-12-81
		DE-A, C 2925818	24-07-80
		FR-A, B 2446286	08-08-80
		GB-A, B 2042518	24-09-80
		JP-C- 1202749	25-04-84
		JP-A- 55094372	17-07-80
		JP-B- 58031345	05-07-83
		NL-A- 7905772	14-07-80

This Page Blank (uspto)